BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)





Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

103 19 745.1

Anmeldetag:

30. April 2003

Anmelder/Inhaber:

Ticona GmbH, 65451 Kelsterbach/DE

Bezeichnung:

Thermoplastische teilkristalline Formmasse mit reduziertem Oberflächenglanz und Produkte hieraus

IPC:

C 08 J, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 5. April 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident
Im Auftrag

SLo

Stremme

A 9161 03/00 EDV-L

Beschreibung

Thermoplastische teilkristalline Formmasse mit reduziertem Oberflächenglanz und Produkte hieraus

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten, die in üblichen Verarbeitungstechniken Formteile mit reduziertem Oberflächenglanz ergeben. Weiterhin betrifft die Erfindung Formteile, die aus solchen mattierenden Formmassen mittels üblicher Verarbeitungstechniken hergestellt werden.

Teilkristalline Thermoplaste werden seit langem als Werkstoffe eingesetzt. Neben ihren mechanischen, thermischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften gewinnen zunehmend optische Eigenschaften an Bedeutung. Beispielhaft sollen Anwendungen im Automobilinnenraum genannt werden. Hier ist für die Sicherheit Blendfreiheit der Oberflächen gefordert. Weiterhin ist für die Ästhetik und die Erreichung einer hohen Wertanmutung eine gezielte Einstellung der Mattigkeit von Vorteil. Vor allem, wenn Formteile aus unterschiedlichen Materialien nebeneinander verarbeitet werden, fallen Unterschiede im Oberflächenglanz auf. Dies stellt in vielen Fällen eine Hürde für den Einsatz von teilkristallinen technischen Thermoplasten im Sichtbereich dar.

Stand der Technik und praxisüblich zur Verringerung des Oberflächenglanzes ist die Strukturierung von Formoberflächen z.B. im Spritzgusswerkzeug. Hierbei wird durch verschiedene Techniken die Werkzeugoberfläche durch Erhöhung der Rauhigkeit mattiert. Die Struktur der Formoberfläche findet sich mehr oder weniger präzise auf dem abgeformten Werkstück wieder. Dieser Ansatz ist allerdings nur begrenzt einsetzbar: zum ersten sind unterschiedliche technische Thermoplaste durchaus verschieden in ihrer Abformgenauigkeit und weisen daher unterschiedlichen Glanz auf, zum zweiten reicht die Mattierung der Werkzeugform zum Erreichen des gewünschten Mattierungsgrades oft nicht aus, zum dritten ändert sich die Rauhigkeit der Form durch verschiedene Verschleissmechanismen als Funktion der Zeit und hiermit auch der Mattierungsgrad der Formteiloberfläche.

Aus DE 100 229 97 und EP 839867 ist die Zugabe von Anorganika oder Salzen zu teilkristallinen technischen Thermoplasten bekannt, mit dem Ziel, den Oberflächenglanz zu senken. In diesen Fällen leiden andere Materialeigenschaften. Vor allem die mechanischen Eigenschaften, wie Zähigkeit und Dehnbarkeit, werden soweit reduziert, dass solche Werkstoffe kaum Einsatz finden. Vor allem bei Additiven, deren Teilchen ein hohes Aspektverhältnis aufweisen, werden ungleichmäßige Oberflächen, oft auch mit sichtbaren Fließlinien, erhalten.

Aus JP 2002337282, JP 2002294023 und JP 2002212349 ist die Zugabe von partikulären Polymeren mit elastomeren Phasen mit dem Ziel bekannt, den Oberflächenglanz zu senken. In diesen Fällen leiden andere Materialeigenschaften. Vor allem mechanische Eigenschaften wie Steifigkeit werden reduziert. Bei höheren Gehalten neigen diese Additive bei den Verarbeitungstemperaturen von teilkristallinen technischen Thermoplasten zur Ausbildung von Formbelägen auf den Werkzeugoberflächen. Je nach chemischem Aufbau sind die Emission von Restmonomeren aus den partikulären Polymeren ein limitierender Faktor für den Einsatz in vielen Anwendungen z.B. im Automobilinnenraum und bei Haushaltswaren. Nicht zuletzt stellen relativ hohe Kosten für viele partikuläre Polymere einen Nachteil dar.

Weiterhin kennt der Stand der Technik die Zugabe von unvernetzten Polymeren mit dem Ziel, den Oberflächenglanz zu senken. Auch in diesen Fällen leiden andere Materialeigenschaften. In Abhängigkeit von den Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen stellen sich aufgrund der Unverträglichkeit von Matrix- und Mattierungspolymer oft unterschiedliche Morphologien ein. Resultat sind schwankende Mattierungseffekte je nach der jeweiligen Vorgeschichte und oft schlechte Dehnungswerte sowie schwankende mechanische Eigenschaften insbesondere Schlagzähigkeiten.

Stand der Technik ist weiterhin die Kombination eines Calciumsilikates mit einem PPO-PEO-Copolymeren (JP 01054053), die Kombination aus Core-Shell-Polymeren mit Calciumcarbonat (JP 3187917) sowie die Kombination von Core-Shell-Polymeren und Salzen (EP 711807).

Von den im Stand der Technik publizierten Rezepturen werden nur wenige für kommerziell verfügbare Produkte eingesetzt. Bei teilkristallinen und damit nichttransparenten Matrixpolymeren, bei denen Mattierungen maßgeblich oder ausschließlich über Oberflächenrauhigkeiten verwirklicht werden, sind technisch befriedigende Lösungen bislang kaum bekannt. Die bekannten Formmassen weisen eine Reihe von Nachteilen auf (reduzierte mechanische Eigenschaften, Emission flüchtiger. Organika, Kosten), die in ihrer Kombination dafür verantwortlich sind, dass trotz zahlreicher Publikationen kaum mattierende teilkristalline Thermoplaste auf dem europäischen Markt angeboten werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten bereitzustellen, mit denen der Oberflächenglanz materialseitig gezielt eingestellt werden kann, also die Intensität gerichtet reflektierten Lichtes regelbar ist, ohne dass dabei das übrige Eigenschaftsprofil der technischen Thermoplasten unangemessen leidet.

Überraschend wurde nun gefunden, dass die Nachteile ausreichend vermieden werden können, wenn mattierende Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten (gegebenenfalls mit den üblichen Additiven) sowohl partikuläre

Polymere als auch chemisch unvernetzte Polymere enthalten. Die gewünschte Domänengröße der Polymer-Teilchen d_{50} liegt zwischen 0,01 und 100 μ m, bevorzugt zwischen 1 und 50 μ m, besonders bevorzugt zwischen 2 und 20 μ m. Zusätzlich können auch Anorganika oder Salze in der mattierenden Formmasse enthalten sein.

Die Rezepturkomponenten der erfindungsgemäßen Formmasse sind daher die Matrix (A) enthaltend teilkristalline technische Thermoplaste, mattierende partikuläre Polymere (B), mattierende chemisch unvernetzte Polymere (C) sowie optional Anorganika oder Salze (D) nebst optional weiteren üblichen Additiven (E).

Die Komponenten ergänzen sich in nicht trivialer Weise in ihrer Ausprägung von Phasenstrukturen in der Matrix des teilkristallinen Thermoplasten: In einer bevorzugten Ausprägung der Erfindung ist eine Verträglichkeit oder Teilverträglichkeit zwischen dem partikulären Polymer (B) und dem unvernetzten Polymer (C) gegeben. In einer weiteren bevorzugten Ausprägung der Erfindung ist eine Unverträglichkeit oder Teilverträglichkeit zwischen dem partikulären Polymer (B) und der Polymermatrix (A) gegeben. In einer besonders bevorzugten Ausprägung sind beide Bedingungen zur gleichen Zeit erfüllt.

50 bis 99,8 Gew.% der erfindungsgemäßen Formmasse stellt die Matrix dar, die einen oder mehrere der technischen Thermoplasten enthält, welche in den nächsten Abschnitten beschrieben sind. Da die Matrix definitionsgemäß teilkristallin und damit bei sich im Brechungsindex unterscheidenden Domänen nicht transparent ist, tragen vor allem oberflächennahe Komponenten zur Mattierung bei. Wirkungsmechanismus der erfindungsgemäßen Mattierungsmittel ist unter anderem die Rauhigkeitserhöhung der Formteiloberfläche.

Eine erfindungsgemäße Matrix (A) enthält ein oder mehrere Polymere aus der Gruppe der teilkristallinen technischen Thermoplasten sowie gegebenenfalls weitere thermoplastische Polymere als Blendpartner (AX). Beispiele für teilkristalline technische Thermoplasten sind Polyacetale (A1), Polyester (A2), Polyamide (A3), Polyarylsulfide (A4).

Nicht nur streng lineare Kettenmoleküle, auch verzweigte oder leicht vernetzte Polymere können in der Matrix eingesetzt werden. Die Polymerisationsgrade sind nicht besonders eingeschränkt und liegen in der gleichen Größenordnung wie die vergleichbarer nicht-mattierender Formmassen.

Glanz G und Mattigkeit M werden in dieser Anmeldung als Verhältnis von Lichtintensität I unter der Bedingung, dass Beleuchtungswinkel gleich Betrachtungswinkel $\Theta_{\text{ein}} = \Theta_{\text{aus}}$ sei, angegeben. Die Messwerte der Beispiele beziehen sich auf Einfalls- und Messwinkel Θ von 60°.

Glanz G =
$$\frac{I_{gerichtet}}{(I_{gerichtet} + I_{ungerichtet})}$$

Mattigkeit M = 1 - G =
$$\frac{I_{\text{ungerichtet}}}{(I_{\text{gerichtet}} + I_{\text{ungerichtet}})}$$

Mattierende Formmassen im Sinne dieser Anmeldung zeichnen sich dadurch aus, dass die Mattigkeit M einer planen glatten Fläche ohne die mattierenden Additive B, C und D um 5%, bevorzugt 10 %, besonders bevorzugt 75%, niedriger liegt als mit den mattierenden Additiven B, C, D. Die Wirkung der Mattierungsmittel kann zum Beispiel dadurch ermittelt werden, dass Mischungen der Matrix mit Mattierungsmitteln (einzeln oder in Kombination) bei Gehalten von 5%, 10% oder 15% mit der mattierungsmittelfreien Matrix verglichen werden.

So gelingt auch die Abgrenzung von Polymeren, die als Blendpartner der Matrix (AX) fungieren, gegen die erfindungsgemäß als Mattierungsadditiv eingesetzten chemisch unvernetzten Polymere (C): Es soll herangezogen werden, dass (C) auch ohne Zugabe von partikulären Polymeren (B) eine signifikante glanzsenkende Wirkung auf die Matrix (A) hat. Wenn ein chemisch unvernetztes Polymer in einer erfindungsgemäßen Mischung selbst den Glanz der Matrix signifikant, d.h. um mindestens 5 %, senkt, wird es als Komponente (C) betrachtet; wenn ein unvernetztes Polymer den Glanz der Matrix nicht signifikant, d.h. um weniger als 5 %, senkt, wird es als Komponente (AX) gewertet.

Polyacetale (A1) im Sinne dieser Anmeldung sind Polymere, die als Wiederholeinheit hauptsächlich Oxymethylen-Gruppen (CH₂O-) aufweisen. Sie umfassen Polyoxymethylen-Homopolymere, -Copolymere, -Terpolymere und -Blockcopolymere.

Polyester (A2) im Sinne dieser Anmeldung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Estergruppen in der Hauptkette. Beispiele sind Polykondensationsprodukte der Terephthalsäure, der Isophthalsäure, der Naphthalindicarbonsäure, der Adipinsäure oder ihrer Ester mit zweiwertigen Alkoholen wie Ethylenglykol, Butandiol, CHDM sowie weiteren möglichen AA-, BB-, AB-Comonomeren.

Polyamide (A3) im Sinne dieser Anmeldung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Säureamidgruppen in der Hauptkette. Sie umfassen sowohl Homopolymere des Amincarbonsäuretyps als auch des Diamin-Dicarbonsäuretyps als auch Copolymere mit weiteren möglichen AA-, BB-, AB-Comonomeren.

Polyarylsulfide (A4) im Sinne dieser Anmeldung sind thermoplastische Polymere mit sich wiederholenden Schwefelgruppen in der weitgehend aromatischen Hauptkette. Sie umfassen sowohl Homopolymere als auch Copolymere.

Weitere thermoplastische Polymere als Blendpartner (AX) im Sinne dieser Anmeldung können weiter teilkristalline und amorphe Polymere sein.

Mattierende partikuläre Polymere (B) im Sinne dieser Anmeldung sind Polymere, die in der erfindungsgemäßen Formmasse als Teilchen vorliegen und deren partikuläre Identität auch im Verarbeitungsprozeß weitgehend erhalten bleibt. In der Formmasse liegt die mittlere Teilchengröße d_{50} zwischen 0,01 µm und 100 µm, bevorzugt zwischen 1 µm und 50 µm, besonders bevorzugt zwischen 2 µm und 20 µm. Partikuläre Polymere im Sinne dieser Anmeldung enthalten ein oder mehrere der folgenden Polymerklassen: Emulsionspolymere (B1), Suspensionspolymere (B2), Fällungspolymere (B3), zerkleinerte vernetzte Elastomere (B4), zerkleinerte, erst bei hohen Temperaturen erweichende Thermoplaste (B5), thermoplastische Elastomere in Teilchenform (B6). Partikuläre Polymere können eine oder mehrere Phasen aufweisen. Partikuläre Polymere können mit und ohne elastomere Phasen gegeben sein. Partikuläre Polymere können (B1-B6) physikalisch vernetzt oder chemisch vernetzt oder (B5) unvernetzt sein.

Emulsionspolymere (B1) im Sinne dieser Anmeldung sind bevorzugt Acrylat(co)polymere und Mehrphasen(co)polymere.

Emulsionspolymerisationen werden in Gegenwart von Tensiden durchgeführt. Dies können nicht-ionische oder ionische (bevorzugt anionische) Tenside sein. Beispiele von nicht-ionischen Tensiden sind etherartige Tenside (z.B. Polyoxyethylennonylphenylether, Polyoxyethylenstearylether, Polyoxyethylenlaurylether), esterartige Tenside (z.B. Polyoxyethylenmonostearat, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat) und Blockcopolymer-Tenside (z.B. Polyoxyethylen-polyoxypropylen-blockcopolymer). Beispiele von ionischen Tensiden umfassen anionische Tenside (z.B. Seifen, Alkansulfonate, Alkylarylsulfonate) und kationische Tenside (z.B. geradkettige und cyclische Ammoniumverbindungen, quartäre Ammoniumsalze).

Weiterhin werden die üblichen wasserlöslichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Acrylat(co)polymere, die aus Emulsion hergestellt werden, können folgende Monomere enthalten: Alkylacrylate mit einer C₂ bis C₈ Alkylgruppe (z.B. Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylacrylat), Alkylmethacrylate (z.B. Methylmethacrylat und Butylmethacrylat) sowie gegebenenfalls als vernetzende Comonomere konjugierte Diene, aromatische Divinylmonomere (z.B. Divinylbenzol), Alkanpolyolpoly(meth)acrylate (z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Oligoethylenglykoldiacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat) sowie weitere geeignete Comonomere. Solche Acrylat(co)polymere sind kommerziell aus Emulsion zugänglich. Herstellungsverfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Mehrphasen(co)polymere bestehen aus einem Polymer-Kern (bevorzugt einem weichen elastomeren) und einer oder mehrerer Hüllen, von denen eine (bevorzugt die äußerste) ein hartes glasartiges amorphes Polymer enthält. Solche Mehrphasen(co)polymere sind kommerziell zugänglich. Herstellungsverfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Monomere, die zur Bildung eines solchen elastomeren Polymerkerns eingesetzt werden, sind zum Beispiel konjugierte Diene (z.B. Butadien, Isopren, Chloropren), Alkylacrylate mit einer C₂ bis C₈ Alkylgruppe (z.B. Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylacrylat) und Mischungen, die genannte Monomere und Comonomere (z.B: Styrol; Vinyltoluol, a-Methylstyrol, aromatische Vinylidene, Vinylcyanide wie Acrylnitril und Methacrylnitril, Vinylidencyanid, und Alkylmethacrylate wie Methylmethacrylat und Butylmethacrylat) enthalten. Weiterhin können geringe Anteile mehrfunktioneller vernetzender oder verzweigender Monomere eingesetzt werden. Beispiele für vernetzende Monomere sind konjugierte Diene (s.o.), aromatische Divinylmonomere (z.B. Divinylbenzol), Alkanpolyolpoly(meth)acrylate (z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Oligoethylenglykoldiacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat). Beispiele für verzweigende Monomere sind Allylester ungesättigter Carbonsäuren (z.B. Allylacrylat, Allylmethacrylat, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylithaconat). Der weiche elastomere Polymer-Kern weist in einer bevorzugten Ausprägung eine Glastemperatur von weniger als -20°C auf.

Der Massenanteil des weichen elastomeren Kerns kann zwischen 0 und 90 Gew.% des gesamten Core-Shell-Polymeren betragen.

Die harte glasartige amorphe Hülle weist bevorzugt eine Glastemperatur oberhalb von 40°C auf. Die Hülle kann sauerstoff-haltige vinylischen Monomeren wie (Meth)acrylaten von Alkoholen ggf. mit weiteren Hydroxyl- oder Glycidylgruppen (z.B. Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxye-thyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat) sowie aromatische vinylische Monomere (z.B. Styrol, Vinyltoluol, Vinylcyanide wie Acrylnitril oder Methacrylnitril, Vinylidencyanid) enthalten. Auch die harte Hülle kann Anteile mehrfunktioneller vernetzender oder verzweigender Monomere enthalten.

Der Massenanteil der harten glasartigen amorphen Hülle kann zwischen 10 und 100 Gew.% des gesamten Core-Shell-Polymeren betragen. Die Hülle kann den Kern vollständig umschließen oder nur teilweise bedecken. Die Zwischenphasen können sich räumlich zwischen dem Kern und der Hülle liegen oder in einer der beiden Phasen dispergiert sein.

Eine oder mehrere Zwischenphasen können zwischen dem im ersten Polymerisationschritt erzeugten Kern und der im letzten Polymerisationsschritt erzeugten Hülle liegen. Solche Zwischenphasen können je nach gewünschtem Eigenschaftsprofil ausgewählte Monomere, wie sie oben für Kern und Hülle aufgezählt sind, enthalten und beim Massenanteil des Kerns oder der Hülle dazugerechnet werden, so dass die Summe 100 Gew.% beträgt.

Suspensionspolymere (B2) im Sinne dieser Anmeldung sind bevorzugt Acrylat(co)polymere.

Suspensionspolymerisationen werden in Gegenwart von Oberflächenstabilisatoren durchgeführt. Dies können zum Beispiel schwerlösliche anorganische Substanzen, wie Betonit sein. Weiterhin werden die üblichen monomerlöslichen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt.

Acrylat(co)polymere, die aus Suspension hergestellt werden, können fgolgende Monomere enthalten: Alkylacrylate mit einer C₂ bis C₈ Alkylgruppe (z.B. Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylacrylat), Alkylmethacrylate (z.B. Methylmethacrylat und Butylmethacrylat) sowie gegebenenfalls als vernetzende Comonomere konjugierte Diene, aromatische Divinylmonomere (z.B. Divinylbenzol), Alkanpolyolpoly(meth)acrylate (z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Butylglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Oligoethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandiacrylat, Trimethylolpropandimethacrylat, Trimethylolpropantricmethacrylat) sowie weitere geeignete Comonomere. Herstellungsverfahren sind nach dem Stand der Technik bekannt.

Zerkleinerte, erst bei hohen Temperaturen erweichende Thermoplaste (B5) im Sinne dieser Anmeldung weisen bevorzugt eine höhere Schmelzviskosität unter Verarbeitungsbedingungen und/oder einen höheren Schmelzpunkt und/oder einen höheren Erweichungspunkt als die Matrix (A) auf. Beispiele hierfür sind PPS, PPSO₂, PET, PEI, PES.

Mattierende chemisch unvernetzte Thermoplaste (C) im Sinne dieser Anmeldung sind Polymere, die auch ohne die partikulären Polymere (B) bereits den Oberflächenglanz der Matrix signifikant senken. In der Regel bedeutet dies, dass das mattierende Polymer (C) und die Matrix (A) nicht vollständig kompatibel sind und sich Entmischungsstrukturen bilden. Mattierende chemisch unvernetzte Polymere können amorph oder teilkristallin sein; sie können Homopolymere sein oder Comonomere enthalten; sie können mehrphasig sein; sie können partikulär appliziert werden, sofern sie unter den Verarbeitungsbedingungen die partikuläre Identität verlieren, d.h. dass die Teilchen zerfallen, sich verformen oder zu festen Domänen agglomerieren.

Mattierende unvernetzte Polymere (C) im Sinne dieser Anmeldung können auch Acrylat(co)polymere sein.

Ein optionaler Bestandteil der erfindungsgemässen thermoplastischen Formmassen sind anorganische und salzartige Verbindungen (D). Von der Vielzahl der Verbindungen eignen sich diejenigen, die sich unter den Verarbeitungsbedingungen in der Schmelze des teilkristallinen Thermoplasten nicht lösen sondern partikulär vorliegen. Dazu gehören zum einen die Oxide und Mischoxide (D1) der 3.-5. Periode der III.-IV. Hauptgruppe, 4.-5. Periode der III.-VIII. Nebengruppe und der Lanthaniden, insbesondere die Oxide von Si, Ti, Al. Dies umfaßt Silikate, Alumosilikate und silikatische Mineralien. Beispielhaft seien Wollastonit, Kaolinit, Glimmer, Talk und Tone genannt. Als weitere Beispiele seien Kugeln und Fasern aus A- und E-Glas genannt. Weiterhin gehören dazu salzartige Verbindungen (D2) (Carbonate, Sulfate, Phosphate, Sulfide und Carboxylate) der Erdalkalimetalle, des Zinks, des Aluminiums und des Zinns sowie der Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems. Als Beispiele, die sich in der Praxis bewährt haben, seien Calciumcarbonat, Calciumstearat, Zinkcarbonat, Zinkacetat und Zinkstearat genannt. In der Formmasse liegt die mittlere Teilchengröße d_{50} zwischen 0,001 μm und 100 μm , bevorzugt zwischen 1 μm und 50 μm , besonders bevorzugt zwischen 2 µm und 20 µm. Die Verbindungen (D) können unter anderem zur Mattierung der Formmasse beitragen.

Weitere übliche Additive (E) im Sinne dieser Anmeldung sind Stabilisatoren zur Verbesserung der Beständigkeit gegen Lichteinwirkung, UV-Strahlung und Bewitterung (E1), Stabilisatoren zur Verbesserung der thermischen und thermooxidativen Beständigkeit (E2), Stabilisatoren zur Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit (E3), Stabilisatoren zur Verbesserung der acidolytischen Beständigkeit (E4), Gleitmittel (E5), Entformungshilfen (E6), farbgebende Additive (E7), kristallisationsregulierende Substanzen und Nukleierungsmittel (E8), und ggf. weitere übliche Additive (E9).

Als Stabilisatoren bei Bewitterung und Licht und UV-Strahlung (E1) kann die erfindungsgemäße Formmasse eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe von (E1A) Benzotriazol-Derivate, (E1B) Benzophenon-Derivate, (E1C) Oxanilid-Derivate, (E1D) aromatische Benzoate, (E1E) Cyanacrylate and (E1F) sterische gehinderte Amine enthalten. In einer bevorzugten Ausprägung enthält die Erfindung sowohl die Sorte (E1A)-(E1E) als auch gehinderte Amine E1F. In einer besonders bevorzugten Ausprägung wird ein Benzotriazol-Derivat E1A zusammen mit einem gehinderten Amin (E1F) eingesetzt. Beispiele für (E1A) Benzotriazol-Derivate sind 2-[2'-Hydroxy-3',5'-bis(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]-benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-tert.-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenzyl)-benzotriazol. Beispiele für Benzophenonderivate (E1B) sind 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon,

2-Hydroxy-4-n-dodecyloxybenzophenon, (E1F) Beispiele für sterische gehinderte Amine sind 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl-Verbindungen, wie zum Beispiel Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-sebazat oder das Polymer aus Bernsteinsäuredimethylester und 1-(2-Hydroxyethyl)-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidin.

Die genannten Bewitterungsstabilisatoren (E1) werden vorteilhaft in Anteilen von 0,01 bis 2,0 Gew.% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 0,02 bis 1,0 Gew.% in Summe E1A bis E1F.

Als Stabilisatoren zur Verbesserung der thermischen und thermooxidativen Beständigkeit (E2) kann die erfindungsgemäße Formmasse Antioxidantien (E2) wie zum Beispiel eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe von (E2A) sterisch gehinderte Phenole, (E2B) Phenolether, (E2C) Phenolester organischer oder phosphorhaltiger Säuren enthalten, wie zum Beispiel Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-proprionat], Triethylenglykol-bis-[3-[3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-proprionat], 3,3'-bis[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxytoluol. Bevorzugt ist Pentaerithrityl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-proprionat].

Die genannten Antioxidantien (E2) können in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.% eingesetzt werden. Bevorzugt sind Gehalte bis 2 Gew.% in Summe. Bei kleineren Mengen kann der stabilisierende Effekt nicht sichergestellt werden.

Als Stabilisatoren zur Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit kann die erfindungsgemäße Formmasse Hydrolysestabilisatoren (E3), also eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der Glycidylether enthalten. Beispiele sind Mono-, Di oder ggf. Mehrfachglycidylether von Ethylenglykol, Propoandiol, 1,4-Butandiol, 1,3-Butandiol, Glycerin und Trimethylolpropantrisglycidylether.

Die genannten Stabilisatoren (E3) können in Anteilen von 0 bis 3 Gew.% eingesetzt werden. Bevorzugt sind Gehalte bis 1,0 Gew.% in Summe.

Als Stabilisatoren zur Verbesserung der acidolytischen Beständigkeit (E4) kann die erfindungsgemäße Formmasse säureabstrahierende Substanzen, also eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Verbindungen (E4A), Erdalkali-Verbindungen (E4B) oder Basen (E4C) enthalten. Enthält die Matrix Polyacetale oder ähnlich säurelabile Polymere werden in einer bevorzugten Ausprägung sowohl stickstoffhaltige Verbindungen (E4A) als auch Erdalkaliverbindungen (E4B) eingesetzt. Beispiele für stickstoffhaltige Verbindungen (E4A) sind Melamin, Melaminformaldehyd-Addukte und Methylolmelanin. Beispiele für Erdalkali-Verbindungen (E4B) sind Calciumpropionat, Tricalciumcitrat und Magnesiumstearat. Beispiele für Basen (E4C) sind Na₂CO₃ und NaHCO₃

Die genannten Säurefänger (E4) werden bevorzugt in Anteilen von 0,001 bis 1,0 Gew.% eingesetzt. Säurefänger können auch als Mischungen eingesetzt werden.

Als Gleitmittel (E5) oder Entformungshilfen (E6) kann die erfindungsgemäße Formmasse Wachse, wie zum Beispiel Polyethylenwachse und/oder oxidierte Polyethylenwachse deren Ester und Amide sowie Fettsäureester bzw. Fettsäureamide enthalten. Bevorzugt sind gemischte Ethylen-bis-fettsäureamide und Montanwachsglyceride.

Gleitmittel (E5) und Entformungshilfen (E6) werden bevorzugt in Anteilen von 0,01 bis 10 Gew.% eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Gehalte von 0,05 bis 3 Gew.% in Summe.

Gleitmittel können auch als Entformungshilfen wirken und umgekehrt.

Als farbgebende Additive (E7) kann die erfindungsgemäße Formmasse farbgebende Substanzen, sogenannte (E7) Farbmittel, enthalten. Diese können sowohl organische als auch anorganische Pigmente als auch Farbstoffe sein. Die Pigmente und Farbstoffe sind nicht besonders limitiert, allerdings erweisen sich Pigmente, die sich nicht gleichmäßig in der Formmasse verteilen sondern sich an Grenzflächen oder einzelnen Domänen anreichern oft als schlecht für die Farbgleichmäßigkeit, Farbkonstanz und mechanische Eigenschaften. Beispielhaft seien genannt Anthrachinon-Farbstoffe und verschiedene Pigmente wie Ruß, Azo-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Perylen-Pigmente, Chinacridon-Pigmente, Anthrachinon-Pigmente, Indolin-Pigmente, Titandioxid-Pigmente, Eisenoxid-Pigmente und Kobalt-Pigmente. Auch beliebige geeignete Kombinationen von farbgebenden Substanzen können innerhalb der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden.

Beim Einsatz von Kohlenstoff-Rußen wird neben der farbgebenden Wirkung oft auch ein Beitrag zur Witterungsstabilisierung beobachtet.

Der Gehalt an farbgebenden Substanzen liegt bevorzugt bei 0,05 bis 10 Gew.%, besonders bevorzugt bis 5 Gew.% in Summe. Bei zu geringen Gehalten wird die gewünschte Farbtiefe oft nicht erreicht; höhere Gehalte sind meist nicht notwendig, ökonomisch nicht attraktiv und verschlechtern ggf. andere Eigenschaften wie die Mechanik der Formmasse.

Als kristallisationsregulierende Substanzen (E8) kann die erfindungsgemäße Formmasse homogen oder heterogen wirkende Nukleierungsmittel, also eine oder mehrere Substanzen aus der Gruppe von festen Anorganika, vernetzte Polymere enthalten. Beispiele für (E8) Nukleierungsmittel sind Valentinit, Pyrophyllit, Dolomit, Melamincyanurat, Borverbindungen, wie Bornitrid, Kieselsäure, Montmorillonit sowie organische modifizierter Montmorillonit, organische sowie anorganische Pigmente, Melamin-

Formaldehydkondensate und Schichtsilikate. In einer bevorzugten Ausprägung enthält die Erfindung Talkum als Nukleierungsmittel.

Nukleierungsmittel werden bevorzugt in Anteilen von 0,0001 bis 5 Gew.% eingesetzt. Bevorzugt sind Gehalte von 0,001 bis 2,0 Gew.% in Summe.

Als weitere Additive (E9) kann die erfindungsgemäße Formmasse Additive enthalten, die nach dem jeweiligen Stand der Technik funktionelle Eigenschaften der Formmasse (z.B. elektrische Leitfähigkeit, Antistatikvermögen, ..) gewährleisten oder verbessern.

Die erfindungsgemäße Formmasse kann nach einem bekannten Verfahren in bekannten Aggregaten hergestellt werden: Die Komponenten werden zusammen oder in geeigneter Reihenfolge miteinander vermischt und als Granulat extrudiert. Das Granulat kann in bekannter Weise, z.B. durch Extrusion, Spritzguss, Vakuumformen, Blasformen oder Schäumen zu Formkörpern weiterverarbeitet werden.

Die im Rahmen dieser Anmeldung erwähnten Stabilisatoren und weiteren Additive können in beliebigen geeigneten Schritten hinzugegeben werden. Die Endrezeptur der Formmasse kann auch so erzeugt werden, daß einzelne oder mehrere Additive erst kurz vor der Erzeugung des Formkörpers zugegeben werden. Auch die Mischung von Granulat mit einer Additivpaste oder die Mischung von zwei oder mehreren Sorten an Granulat, so dass mindestens eines der erfindungsgemäßen Formmasse entspricht oder sie letztendlich zusammen die erfindungsgemäße Zusammensetzung ergeben, sind geeignet.

Eine bevorzugte Herstellungsweise ist zum Beispiel das Mischen aller Bestandteile bei erhöhter Temperatur, d.h. oberhalb des Schmelzpunktes aller Matrixpolymere (A) in gut mischenden Aggregaten wie z.B. Brabendern, Extrudern, vorzugsweise Zweischneckenextrudern, oder auf Mischwalzen.

Eine weitere bevorzugte Herstellungsweise ist das Mischen aller Komponenten bei Raumtemperatur und das anschließende Aufschmelzen der Matrixpolymere in einem Extruder, vorzugsweise Zweischneckenextruder.

Ebenfalls können die Komponenten einzeln oder in Kombination zunächst zu höher konzentrierten Masterbatchen verarbeitet werden und diese anschließend mit weiteren Komponenten zu der erfindungsgemäßen Mischung weiterverarbeitet werden.

Die erfindungsgemäße Formmasse ist thermoplastisch und damit den üblichen Verarbeitungsweisen zugänglich und kann zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden. Sie eignet sich als technischer Werkstoff zur Herstellung von Halbzeug und Fertigteilen. Insbesondere ist sie geeignet für den Einsatz im Bereich von Haushaltsgeräten und im Automobil, einschließlich Automobilinnenraum und für Automobilzubehörteile.

Die erfindungsgemäße Formmasse erzielt bei geeigneten Verarbeitungsbedingungen selbst an hochpolierten glänzenden Werkzeugformoberflächen matte Formteile.

In den letzten Jahren werden jedoch vielfach Werkzeugformen mit strukturierten Oberflächen eingesetzt. Hierdurch können Formteile mit unterschiedlichsten Texturen hergestellt werden. Möglich sind unregelmäßige Narbungen, Leder-imitierende Texturen und technische Narbungen basierend auf regelmäßigen Mustern. Hierbei können unterschiedliche Rauhigkeiten verwirklicht sein. Auch Mehrglanz-Narbungen, bei denen die Formteiloberfläche mehrere lokal unterschiedliche Rauhigkeiten aufweist, sind bekannt. Die Strukturierung der Werkzeugoberfläche kann durch die üblichen Methoden wie zum Beispiel durch elektolytische Abscheidung, mechanische Bearbeitung, Sandstrahlen, chemisches oder Plasma-Ätzen entstanden sein. Die erfindungsgemäße Formmasse erzielt bei geeigneten Verarbeitungsbedingungen auch an strukturierten Werkzeugformoberflächen matte Formteile.

Auch Formteile, die aus der erfindungsgemäßen Formmasse mittels üblicher Verarbeitungstechniken, insbesondere durch Spritzguss, hergestellt werden, sind Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Eingeschlossen sind explizit auch Formteile, bei deren Herstellung in üblichen Aggregaten von üblichen Verfahrensparametern abgewichen wird, um einen geeigneten Mattierungsgrad einzustellen.

Beispiele:

Es wurden durch Mischen im Extruder Untersuchungsproben hergestellt, die als teil-kristallinen technischen Thermoplasten (Komponente A) Polyoxymethylen (POM) enthalten sowie Untersuchungsproben, die als teilkristallinen technischen Thermoplasten Polybutylentherephthalat (PBT) enthalten. Die erfindungsgemäßen Beispiele enthalten neben der der Komponente A sowohl ein partikuläres Mattierungsmittel (Komponente B) als auch ein unvernetztes thermoplastische Polymer (Komponete C). Dagegen enthalten die als Vergleichsbeispiele herangezogenen Proben entweder ein partikuläres Mattierungsmittel (Komponente B) oder ein unvernetztes thermoplastisches Polymer (Komponente C).

In der nachfolgenden Tabelle sind die Probenzusammensetzungen aufgeführt.

Enthält das Beispiel als Komponente A den Eintrag POM, so wurde als Matrix Polyoxymethylen Hostaform C27021 mit 5,6% Dioxolan als Comonomer verwendet. Als übliche Additive E_{POM} wurden als Antioxidans Irganox 1010, als Lichtstabilisatoren Tinuvin 234 und Tinuvin 770, als Fließhilfsmittel und Entformhilfe Licowachs C, als Säureabstraktoren Melamin und Calciumpropionat und als farbgebendes Additiv Ruß eingesetzt. Enthält das Beispiel als Komponente A den Eintrag PBT, so wurde als Matrix PBT Celanex 2500 10/0242 verwendet. Als übliche Additive E_{PBT} wurden als Antioxidantien Irganox 1010 und Irgafos 126, als Nukleierungsmittel Talkum, als Fließhilfsmittel und Entformhilfe Licolub WE4, als Säureabstraktoren und als farbgebendes Additiv Ruß eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente B den Eintrag EMUL1, so wurde als partikuläres Mattierungsmittel ein über Emulsion hergestelltes Acrylatcopolymer Paraloid 5136 von Rohm&Haas, bei SUS ein über Suspension hergestelltes Acrylatcopolymer mit Teilchengrößen von 8-18 μ m (basierend auf PBMA und PMMA), bei PET auf d₅₀ von 5 μ m zerkleinertes PET, bei EMUL2 ein über Emulsion hergestelltes Mehrphasencopolymer MBX-8 von Sekisui (mit vernetztem PBMA-Kern und PMMA-Schale) mit einem d₅₀ von 8 μ m eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente C den Eintrag T1, so wurde als unvernetzter Thermoplast Paraloid K125 von Rohm&Haas (sprühgetrocknetes Acrylatcopolymer), bei T2 Degalan VH1 von Degussa Röhm (sprühgetrocknetes Acrylatcopolymer) eingesetzt.

Enthält das Beispiel als Komponente D den Eintrag CaCO $_3$, so wurde Calciumcarbonat Omyacarb BLP2 von Omya mit d $_{50}$ von 5,5 μ m eingesetzt:

Zur Bestimmung der Mattigkeit wurden 60 x 60 x 2 mm-Platten in einer Krauss-Maffei-Maschine KM 125-390 C2 spritzgegossen. Folgende Parameter wurden hierbei verwendet: Massetemperatur bei POM 180-205°C, Massetemperatur bei PBT 240-245°C, Werkzeugwandtemperatur bei POM 60°C, Werkzeugwandtemperatur bei PBT 60-75°C, Füllgeschwindigkeit 20-25 mm/s, Nachpressdruck 400-600 bar. Der Glanzgrad wurde mit Byk Gardner micro-Tri-gloss unter einem Winkel von 60° nach ISO 2813 gemessen. Die Mattigkeit wurde nach obiger Gleichung berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Zur Bestimmung mechanischer Kennwerte wurden 172 x 10 x 4 mm-DIN-ISO-Zugstäbe in einer Krauss-Maffei-Maschine KM 125-390 C2 spritzgegossen. Folgende Parameter wurden hierbei verwendet: Massetemperatur bei POM 180-205°C, Massetemperatur bei PBT 240-245°C, Werkzeugwandtemperatur bei POM 60°C, Werkzeugwandtemperatur bei PBT 60-75°C, Füllgeschwindigkeit 20-25 mm/s, Nachpressdruck 400-600 bar. Nach 24 h wurden Zug-E-Modul und Streckspannung nach ISO 527 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Zur Bestimmung der Emissionswerte von POM wurden 80 x 60 x 1 mm-Platten in einer Krauss-Maffei-Maschine KM 120/340B spritzgegossen. Folgende Parameter wurden hierbei verwendet: Massetemperatur bei POM 195°C, Werkzeugwandtemperatur bei POM 85°C, Fliessfrontgeschwindigkeit 200 mm/s, Nachpressdruck 900 bar.

Die Prüfkörper wurden 24 h im Normklimaschrank bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Anschliessend wurde die Formaldehyd-Emission nach VDA-275 bestimmt. Zur weiteren Bestimmung der Emissionswerte von POM und PBT wurde Granulat 24 h im Normklimaschrank bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Anschliessend wurde die Gesamtkohlenstoff-Emission nach VDA-277 bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle aufgeführt.

Wurde das Beispiel in der Sparte Mattigkeit mit "gut" bewertet, so wurden an polierten Werkzeugoberflächen Mattigkeiten > 80% gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Mattigkeit mit "ausreichend" bewertet, so wurden an polierten Werkzeugoberflächen Mattigkeiten im Bereich von 60 bis 80 % gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Mattigkeit mit "schlecht" bewertet, so wurden an polierten Werkzeugoberflächen Mattigkeiten < 60 % gemessen oder ästhetische Oberflächendefekte festgestellt.

Wurde das Beispiel in der Sparte Emission mit "gut" bewertet, so wurden flüchtige Anteile als Summe von VDA-275 und VDA-277 <100 ppm gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Emission mit "ausreichend" bewertet, so wurden flüchtige Anteile als Summe von VDA-275 und VDA-277 zwischen 100 und 150 ppm gemessen. Wurde das Beispiel in der Sparte Emission mit "schlecht" bewertet, so wurden flüchtige Anteile als Summe von VDA-275 und VDA-277 > 150 ppm gemessen.

Wurde das Beispiel in der Sparte Mechanik mit "gut" bewertet, so wurden an den Zugstäben E-Module > 2.350 MPa und Streckspannungen > 50 MPa ermittelt. Wurde das Beispiel in der Sparte Mechanik mit "schlecht" bewertet, so wurden an den Zugstäben E-Module < 2.000 MPa ermittelt. Wurde das Beispiel in der Sparte Mechanik mit "ausreichend" bewertet, so wurden E-Module zwischen 2000 und 2350 MPa oder Streckspannungen < 50 MPa ermittelt.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß die erfindungsgemäßen Formmassen durchweg gute Werte für die Mattigkeit zeigen. Sie weisen geringe Emissionswerte auf und bis auf ein Beispiel, das immerhin ausreichende mechanische Eigenschaften zeigt, wurden für alle anderen Beispiele E-Module > 2.350 MPa und Streckspannungen > 50 MPa ermittelt.

Dagegen zeigen die Gegenbeispiele ein erheblich uneinheitlicheres Eigenschaftsprofil. Bei guter Mattigkeit liegen zumindest der Emmissionswert oder die mechanischen Eigenschaften im "schlechten" Bereich oder zumindest beide im ausreichenden Bereich. Bei vielen Vergleichsproben sind aber auch die Werte für die Mattigkeit "ausreichend" oder "schlecht".

TIC 2003/G005

Patentansprüche

- 1. Formmasse gekennzeichnet durch
 - a) 50-99,8 Gew.% einer Matrix (A) enthaltend ein oder mehrere teilkristalline technische Thermoplaste,
 - b) 0,1 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer partikulären Polymere (B) mit einer mittleren Größe d_{50} von 0,01 μm bis 100 μm und
 - c) 0,1 bis 30 Gew.% eines oder mehrerer unvernetzter thermoplastischer Polymere (C).
- 2. Formmasse nach Anspruch 1, ferner enthaltend
 - d) 0 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer anorganischer oder salzartiger Verbindungen (D) mit einer mittleren Größe d_{50} von 0,001 μm bis 100 μm
- Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, ferner enthaltend
 - e) 0 bis 20 Gew.% übliche Additive (E).
- Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix einen technischen Thermoplasten aus der Gruppe, die aus Polyacetalen, Polyestern, Polyamiden, Polyarylsulfiden besteht, enthält.
- 5. Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix einen technischen Thermoplasten aus der Gruppe, die aus Polyacetalen, Polyestern, Polyamiden, Polyarylsulfiden besteht, und weitere thermoplastische Polymere als Blendpartner enthält.
- 6. Formmasse nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix als technischen Thermoplasten Polyoxymethylen oder ein Polyoxymethylencopolymer enthält.
- 7. Formmasse nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die teilkristalline Matrix als technischen Thermoplasten einen Polyester enthält.
- 8. Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die partikulären Polymeren (B) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Emulsionspolymeren (B1), Suspensionspolymeren (B2), Fällungspolymeren (B3), zerkleinerten vernetzten Elastomeren (B4), zerkleinerten, erst bei hohen Temperaturen erweichenden Thermoplasten (B5), thermoplastische Elastomere in Teilchenform (B6) besteht.

- Formmasse nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die unvernetzten thermoplastischen Polymeren (C) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Acrylat(co)polymeren besteht.
- 10. Formmasse nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Größe der partikulären Polymere zwischen 1 μm und 50 μm und bevorzugt zwischen 2 μm und 20 μm beträgt.
- 11. Formteile mit reduziertem Oberflächenglanz, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach üblichen Verarbeitungsverfahren aus einer Formmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellt sind.

TIC 2003/G005

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Formmassen basierend auf teilkristallinen technischen Thermoplasten, die in üblichen Verarbeitungstechniken Formteile mit reduziertem Oberflächenglanz ergeben. Die Formmassen zeichnen sich dadurch aus, dass sie in einer Polymermatrix, gegebenenfalls mit den üblichen Additiven, Polymer-Teilchen mit einer mittleren Größe d_{50} zwischen 0,1 μ m und 100 μ m und mindestens ein weiteres chemisch unvernetztes un- oder teilverträgliches Polymer sowie gegebenenfalls salzartige Additive enthalten.

